

1/7/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009723233

WPI Acc No: 1994-003083/ 199401

**Prepn. of separator for galvanic cell eliminating effects of active gps.
obtd. during crosslinking - by irradiating film, eliminating active gps.,
and graft copolymerising resin film with vinylic monomer**

Patent Assignee: NITTO DENKO CORP (NITL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 5314960	A	19931126	JP 92192648	A	19920511	199401 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 3101085	B2	20001023	JP 92192648	A	19920511	200056
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 92192648 A 19920511

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 5314960	A	4		H01M-002/16	
------------	---	---	--	-------------	--

JP 3101085	B2	4		H01M-002/16	Previous Publ. patent JP 5314960
------------	----	---	--	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 5314960 A

Separator for a galvanic cell is prepd. by (a) crosslinking synthetic film by radiation, (b) eliminating the active gps. formed on the synthetic resin film by the radiation and (c) graft copolymerising the resin film with a vinylic monomer by radiation.

Base film is pref. e.g. polyethylene, super-high mol.wt. polyethylene, polypropylene, PVC, ethylene/vinyl acetate copolymer, PVA or their mixt. blend and has a thickness of 10-100 microns. Step (a) is carried out to a gel fraction of the film of at least 30% by irradiating electronic ray, alpha-ray, beta-ray, gamma-ray or X-ray at a dosage of 2-100 Mrad. Step (b) is carried out by allowing the film to stand at 15-100 deg.C and an O₂-content of at least 15 vol.%. Vinylic monomer contains COOH, amine, quat. amino gp. SO₃H, phosphine or phenolic OH and is e.g., (meth)acrylic-, maleic- or itaconic-acid; N-vinylphenylamine, allylamine; styrene sulphonc-, vinylsulphonic- or allyl phosphonic-acid, phosphoxypropyl methacrylate; o-oxystyrene or o-vinyl-anisole.

ADVANTAGE - Process eliminates adverse effect to the graft copolymerisation by the active gps. formed during the crosslinking.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-314960

(43) 公開日 平成5年(1993)11月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	G			
C 0 8 J 7/18		7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-192648	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)5月11日	(72) 発明者	長井 陽三 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72) 発明者	山口 章夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(72) 発明者	山本 一夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータの製造法

(57) 【要約】

【目的】 放射線照射により架橋した合成樹脂フィルムにビニルモノマーをグラフト共重合させて電池用セパレータを得るに際し、該セパレータにおけるグラフト率のバラツキを小さくして品質を安定させる。

【構成】 合成樹脂フィルムに放射線を照射して架橋した後、この架橋時にフィルムに生成した活性基を消滅させて該活性基がグラフト共重合反応に寄与しないようにし、次いで、架橋フィルムに放射線を照射してビニルモノマーをグラフト共重合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂フィルムを放射線照射により架橋する工程、放射線照射により合成樹脂フィルムに生成された活性基を消滅させる工程、および架橋された合成樹脂フィルムに放射線を照射してビニルモノマーをグラフト共重合する工程を含むことを特徴とする電池用セバレータの製造法。

【請求項2】 架橋された合成樹脂フィルムに放射線を照射した後、ビニルモノマーと接触させてグラフト共重合させる請求項1記載の電池用セバレータの製造法。

【請求項3】 架橋された合成樹脂フィルムをビニルモノマーと接触させた状態で放射線を照射してグラフト共重合させる請求項1記載の電池用セバレータの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電池用セバレータの新規な製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電池用セバレータとして、ポリエチレンのような合成樹脂フィルムにアクリル酸、メタクリル酸等のビニルモノマーをグラフト共重合させたものが知られている。

【0003】 そして、この電池用セバレータの製造法としても、フィルムをビニルモノマーと接触させた状態で放射線を照射してグラフト共重合させる方法（米国特許第3427206号明細書）、フィルムに先ず放射線を照射して活性基を生成し、次いでこの活性基生成フィルムをビニルモノマーと接触させてグラフト共重合させる方法（特開昭55-100654号公報）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のようなグラフトタイプの電池用セバレータにおいては、セバレータ基材としてのフィルムの耐酸化性、耐電解液性等を向上させるため、グラフト共重合に先立ちフィルムに放射線を照射し、これを架橋することがある。

【0005】 しかしながら、放射線照射により架橋された合成樹脂フィルムをビニルモノマーと接触させてグラフト共重合させて得られるセバレータは、グラフト共重合毎のグラフト率のバラツキが大きいという問題があった。グラフト率のバラツキの大きさは品質の均一な電池用セバレータを製造する際の障害となる。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は従来技術の有する上記問題を解決するため鋭意研究の結果、フィルムの架橋に際し照射する放射線量は比較的多く、この照射によりフィルム中に活性基が生成されるが、活性基量は照射毎に大きく異なること、この架橋されたフィルムをビニルモノマーと接触させてグラフト共重合させる際には前記活性基が反応に絡むが、活性基量が照射毎に大き

く異なるので、電池用セバレータのグラフト率も反応毎にバラツクようになること、およびグラフト共重合に先立ち架橋時に生成した活性基を消滅させておくことにより得られるセバレータにおけるグラフト率のバラツキを小さくできることを知り、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明に係る電池用セバレータの製造法は、合成樹脂フィルムを放射線照射により架橋する工程、放射線照射により合成樹脂フィルムに生成された活性基を消滅させる工程、および架橋された合成樹脂フィルムに放射線を照射してビニルモノマーをグラフト共重合する工程を含むことを特徴とするものである。

【0008】 本発明に用いる合成樹脂フィルムとしてはポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコールあるいはこれらの混合物等の架橋し得る熱可塑性合成樹脂から成るものが使用できる。このフィルムの厚さは限定されないが、通常、約10~100 μ mである。

【0009】 本発明の方法においては、先ず、合成樹脂フィルムが電子線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線等の放射線照射により架橋される。架橋の程度はフィルムの材質、厚さ等に応じて決定するが、通常、フィルムのゲル分率が30%以上、好ましくは40%以上になるようにする。かようなゲル分率とするために必要な照射線量は、放射線源の種類、フィルムの材質等によって変わり得るが、通常、約2~100Mradである。

【0010】 このように合成樹脂フィルムを放射線照射により架橋した後、該照射によりフィルム中に生成した活性基を消滅させる。活性基の消滅は、例えば、フィルムを空気のような酸素存在雰囲気中に放置することにより行なうことができる。活性基の消滅に要する時間は、主として雰囲気温度および雰囲気中における酸素濃度に依存する。従って、加熱したり、酸素濃度を高めたりすることにより、活性基の消滅に要する時間を短縮できる。本発明者の研究によれば、活性基の消滅は、温度約15~100 $^{\circ}$ C、酸素濃度15容量%以上の条件とするのが時間短縮の点で好ましいことが判明している。

【0011】 本発明の方法においては、上記のようにして活性基が消滅された架橋合成樹脂フィルムにビニルモノマーがグラフト共重合される。ここで用いるビニルモノマーは、合成樹脂フィルムに導電性を付与できるもの、換言すれば、フィルムにグラフト共重合せしめた後、酸または塩基と反応させることにより塩を形成し得るものである。例えば、カルボキシル基、アミノ基、4級化アミノ基、スルホン基、ホスホン基、ホスフィン基、フェノール性水酸基等の官能基を分子内に有するビニルモノマーは、フィルムにグラフト共重合した後、酸または塩基と反応させることにより、塩を形成し、導電性を付与できるので好ましい。また、スチレン等の酸または塩基と反応して塩を形成し得る官能基を分子内には有し

3

ないが、フィルムにグラフト共重合した後にスルホン化等の手段により塩形成能のある官能基を導入し得るビニルモノマーも本発明に用いることができる。

【0012】これらビニルモノマーの具体例としては、カルボキシル基を有するものとしてアクリル酸、 α -エチルアクリル酸、 β -エチルアクリル酸、 α -ベンチルアクリル酸、 β -ノニルアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0013】また、アミノ基を有するビニルモノマーとして、N-ビニルフェニルアミン、アリルアミン、トリアリルアミン、ビニルピリジン、メチルビニルピリジン、エチルビニルピリジン、ビニルピリドン、ビニルカルバゾール、ビニルイミダゾール、アミノスチレン、アルキルアミノスチレン、ジアルキルアミノスチレン、トリアルキルアミノスチレン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノメタクリレート、ジシクロヘキシルアミノエチルメタクリレート、ジ-n-プロピルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等が挙げられ、4級化アミノ基を有するものとしてはこれらアミノ基を有するモノマーの塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、りん酸塩等が挙げられる。

【0014】更に、スルホン基を有するビニルモノマーとして、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、3-クロロ-4-ビニルベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリロイルオキシナフタレン-2-スルホン酸、2-メタクリロイルオキシナフタレン-2-スルホン酸等が挙げられる。

【0015】次に、ホスホン基を有するビニルモノマーとして、アリルホスホン酸、アシッドホスホキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピルメタクリレート、1-メチルビニルホスホン酸、1-フェニルビニルホスホン酸、2-フェニルビニルホスホン酸、2-メチル-2-フェニルビニルホスホン酸、2-(3-クロロフェニル)ビニルホスホン酸、2-ジフェニルビニルホスホン酸等が挙げられる。

【0016】また、ホスフィン基を有するビニルモノマーとして、アリルホスフィン酸等を、フェノール性水酸基を有するビニルモノマーとして、O-オキシステレン、O-ビニルアニソール等が挙げられる。

【0017】活性基を消滅させた架橋合成樹脂フィルムにビニルモノマーをグラフト共重合させるには、このフィルムに放射線を照射して再度活性基を生成させた後、この活性基生成フィルムをビニルモノマーと接触させる方法（所謂、前照射法）、あるいはこのフィルムをビニルモノマーと接触させた状態で放射線を照射する方法（所謂、同時照射法）のいずれを採用してもよい。

4

【0018】架橋合成樹脂フィルムとビニルモノマーとの接触は、フィルムをビニルモノマーまたはそれを含む液中に浸漬する方法、フィルムにビニルモノマーまたはそれを含む液を塗布する方法等により行なうことができる。なお、この際に、モノマー中または該モノマー含有液中に還元性物質、例えば、鉄、銅等の金属粉末、第1鉄あるいは第1銅の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の金属塩粉末、ヒドロキノン、ヒドラジン等を添加しておくことにより、ビニルモノマーの単独重合を防止できる。

【0019】合成樹脂フィルムへのビニルモノマーのグラフト率はモノマーの種類等によって変わり得るが、通常、約20~100%である。このグラフト率は、グラフト共重合後のフィルム重量から共重合前のフィルム重量を減じた値を共重合前のフィルム重量で除し、これに100を乗じて求める。

【0020】グラフト共重合に際して照射する放射線量は、ビニルモノマーの種類、共重合時の温度等種々の要因に応じて設定するが、通常、約0.2~10Mradである。

【0021】上記本発明の方法で得られた電池用セパレータは、電池に組み込むのに先立ち、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等の電解液成分を用い、架橋合成樹脂フィルム（幹ポリマー）にグラフト共重合されたビニルモノマーによる分枝ポリマー部分を塩としておくのが好ましい。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0023】実施例1

厚さ25 μ mのポリエチレンフィルムに対し、電子線加速装置を用い、加速電圧200万ボルト、ビーム電流10ミリアンペアの条件で窒素雰囲気中にて20Mradの電子線を照射することにより、架橋を行なう。架橋ポリエチレンフィルムのゲル分率は85%であった。

【0024】次に、この架橋フィルムを空気中で20時間にわたり70℃に加熱し、フィルムに生成した活性基を消滅させる。

【0025】その後、この架橋フィルムに対し、上記と同じ電子線加速装置を用い、加速電圧200万ボルト、ビーム電流10ミリアンペアの条件で空気中にて5Mradの電子線を照射することにより、活性基を生成させる。

【0026】次いで、活性基の生成された架橋ポリエチレンフィルムを液温が70℃に維持されたメタクリル酸のメタノール溶液（メタクリル酸濃度30重量%）中に40分間浸漬してグラフト共重合を行ない、更に、沸騰水中に1時間浸漬してメタクリル酸のホモポリマーを除去することにより、電池用セパレータを得た。

【0027】実施例2

実施例1で用いたのと同じポリエチレンフィルムに対

し、加速電圧200万ボルト、ビーム電流10ミリアンペアの条件で空気中にて15Mradの電子線を照射することにより、架橋を行なう。架橋ポリエチレンフィルムのゲル分率は50%であった。そして、この架橋フィルムを実施例1と同条件で加熱して活性基を消滅させる。

【0028】次に、この架橋フィルムに対し、加速電圧200万ボルト、ビーム電流10ミリアンペアの条件で空気中にて1Mradの電子線を照射することにより、活性基を生成させる。

【0029】その後、この架橋フィルムを液温が70℃に維持されたアクリル酸のメタノール溶液（アクリル酸濃度30重量%）中に30分間浸漬してグラフト共重合を行い、更に、これを沸騰水中に1時間浸漬してアクリ*

*ル酸のホモポリマーを除去することにより、電池用セパレータを得た。

【0030】比較例1

電子線架橋時に生成した活性基の消滅を行なわないこと以外は実施例1と同様に作業して、電池用セパレータを得た。

【0031】比較例2

電子線架橋時に生成した活性基の消滅を行なわないこと以外は実施例2と同様に作業して、電池用セパレータを得た。

【0032】上記実施例および比較例の操作を各々20回繰り返して行い、それにより得られた電池用セパレータのグラフト率を測定した結果を表1に示す。

【0033】

表 1

	グラフト率(%)			
	平均値	最小値	最大値	標準偏差
実施例1	51	47	56	2
実施例2	48	43	51	2
比較例1	55	30	70	8
比較例2	49	35	65	8

【0034】

【発明の効果】本発明は上記したように放射線照射により合成樹脂フィルムを架橋した後、該照射によりフィルムに生成した活性基を消滅させ、次いでフィルムにビニ

ルモノマーをグラフト共重合させるようにしたので、架橋時に生成した活性基のグラフト共重合反応への影響を排除でき、グラフト率のバラツキの少ない電池用セパレータを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川野 栄三

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内